

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-031534

(43) Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

HO1M 4/02

HO1M 4/04

(21)Application number : 09-183960

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.07.1997

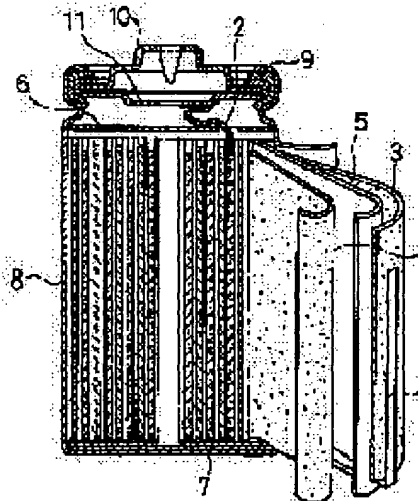
(72)Inventor : YAMAMOTO NORIHIRO
OTSUKA ATSUSHI
MURAI SUKEYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND MANUFACTURE OF ELECTRODE PLATE USED FOR THE NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery, in which deposition of metal lithium to a negative electrode at the time of charge is restricted and which has good charging and discharging cycle characteristic.

SOLUTION: This battery is provided with a positive electrode active material layer, which is mainly composed of Li-transition metal double oxide and which has continuous cavities, a negative electrode active material layer, which is mainly composed of graphite and which has continuous cavities, and a nonaqueous electrolyte, which is an organic solvent solution of lithium salt and which is filled in both the cavities. In this case, porosity of the positive electrode active material layer is set at 20-29 vol.%, and the porosity of the negative electrode active material layer is set at 30-45 vol.%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 3 1 5 3 4

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 2 月 2 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 10/40			H01M 10/40	Z
4/02			4/02	C
				D
4/04			4/04	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 1 8 3 9 6 0

(22) 出願日 平成 9 年 (1 9 9 7) 7 月 9 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 8 2 1

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

(72) 発明者 山本 典博

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下
電器産業株式会社内

(72) 発明者 大塚 敦

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下
電器産業株式会社内

(72) 発明者 村井 祐之

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下
電器産業株式会社内

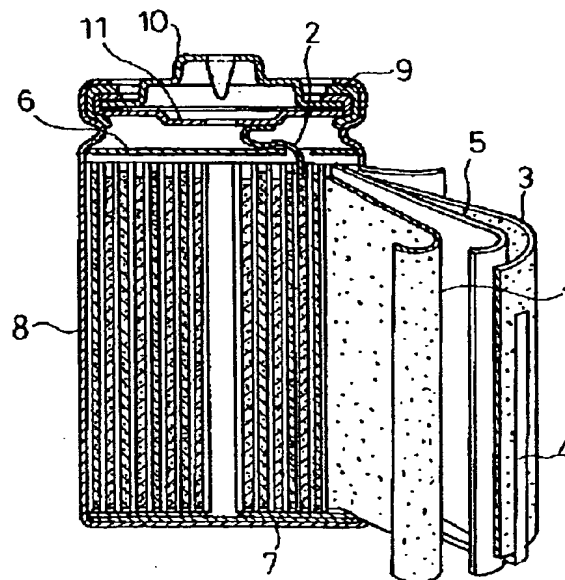
(74) 代理人 弁理士 石原 勝

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池およびこれに用いる電極板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 充電時の負極への金属 L i の析出を抑え、かつ充放電サイクル特性のよい非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 L i - 遷移金属複酸化物を主成分とし連続した空隙を有する正極活物質層と、黒鉛を主成分とし連続した空隙を有する負極活物質層と、リチウム塩の有機溶媒溶液であり前記両空隙に充填される非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、前記正極活物質層の空隙率が 2 0 ~ 2 9 v o l % であり、前記負極活物質層の空隙率が 3 0 ~ 4 5 v o l % である。

1 ... 正極板
3 ... 負極板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Li -遷移金属複酸化物を主成分とし連続した空隙を有する正極活物質層と、黒鉛を主成分とし連続した空隙を有する負極活物質層と、リチウム塩の有機溶媒溶液であり前記両空隙に充填される非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、

前記正極活物質層の空隙率が $20 \sim 29\%$ であり、

前記負極活物質層の空隙率が $30 \sim 45\%$ であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 記載の非水電解液二次電池に用いる電極板の製造方法において、

正極活物質を溶媒に懸濁させてペースト状にして塗布、乾燥後の空隙率が $60 \sim 70\%$ となるように正極集電体シートに塗布、乾燥した後、圧延して正極活物質層の空隙率を $20 \sim 29\%$ とし、

負極活物質を溶媒に懸濁させてペースト状にして塗布、乾燥後の空隙率が $50 \sim 65\%$ となるように負極集電体シートに塗布、乾燥した後、圧延して負極活物質層の空隙率を $30 \sim 45\%$ とすることを特徴とする電極板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池等の非水電解液二次電池およびこれに用いる電極板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでいる。これにつれて駆動用電源を担う小形、軽量でかつ高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高まっている。このような観点から非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する二次電池としてその期待が大きく、開発が急がれている。

【0003】 従来のリチウム二次電池の正極活物質には、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、二硫化チタン等が用いられていた。これらの正極活物質を用いた正極と、金属 Li を用いた負極と、有機電解液とでリチウム二次電池を構成していた。ところが、負極に金属 Li を用いた二次電池では、充電時に負極上に析出する金属 Li がデンドライト状に成長して、セパレータを突き破って正極との間で内部短絡を起こしたり、電解液との間で副反応を起こしたりするという問題がある。前記の金属 Li のデンドライトの成長は、大きな電流で充電すると、また充放電を繰り返すとより大きく成長するので、高速充電が困難であるし、充放電サイクル寿命が短いし、さらには、前記の内部短絡により激しい発熱や液漏れに至る等の危険性があるということも実用化への大きな障害となっている。

【0004】 最近になって、負極として、金属 Li を用

いず、 Li を可逆的にインターカレートできる黒鉛系の炭素材料を主成分とする負極活物質を用い、正極として、 Li イオンを可逆的に放出できる LiCoO_2 等の Li -遷移金属複酸化物を主成分とする正極活物質を用いたリチウム二次電池が、上記の問題の解決を図るものとして提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者による検討の結果、上記の Li -遷移金属複酸化物を正極活物質に用い、黒鉛系の炭素材料を負極活物質に用いたリチウム二次電池においても、充電時の負極上への金属 Li の析出を抑えることが必ずしも十分でないことや、得られたリチウム二次電池の充放電サイクル特性が正極板および負極板の製造条件に大きく依存することが判明した。

【0006】 本発明は、上記問題に鑑み、充電時の負極への金属 Li の析出を抑え、かつ充放電サイクル特性のよい非水電解液二次電池およびこれに用いる電極板の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記目的を達成するため、 Li -遷移金属複酸化物を主成分とし連続した空隙を有する正極活物質層と、黒鉛を主成分とし連続した空隙を有する負極活物質層と、リチウム塩の有機溶媒溶液であり前記両空隙に充填される非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、前記正極活物質層の空隙率が $20 \sim 29\%$ であり、前記負極活物質層の空隙率が $30 \sim 45\%$ であることを特徴とする。

【0008】 本発明の非水電解液二次電池によれば、負極活物質層の空隙率が正極活物質のそれより大きくなるように構成しているので、負極活物質層中の電解液の体積率が正極活物質中のそれより大きくなり、負極活物質層中の Li イオンの移動度が正極活物質層中のそれより大きくなる。従って、充電時の負極活物質層中において、正極側から電解液中に供給されてくる Li イオンが無理なくスムーズに負極活物質にインターカレートされるので、負極の局所に金属 Li が析出するのを抑えることができる。そして、図 2、図 4 に示すように、正極活物質層の空隙率が $20 \sim 29\%$ の範囲で、かつ負極活物質層の空隙率が $30 \sim 45\%$ の範囲において、正極および負極の間で各活物質量のバランスと各活物質層中の Li イオンの移動度の大小関係とが適正に保たれて、充放電サイクル特性のよい非水電解液二次電池を得ることができる。

【0009】 正極活物質層の空隙率が 20% に満たないと、正極活物質層中の電解液の体積率が小さくなって、正極活物質層中の Li イオンの移動度が低下する結果、放電時の内部抵抗が増加するため好ましくなく、正極活物質層の空隙率が 29% を越えると、正極

活物質の充填率が小さくなって、単位体積当たりの電池容量が低下するため好ましくない。また、負極活物質層の空隙率が30vol%に満たないと、負極活物質層中の電解液の体積率が小さくなって、負極活物質層中のLiイオンの移動度が低下する結果、負極の局所に金属Liが析出してデンドライト状に成長するため好ましくなく、負極活物質層の空隙率が45vol%を越えると、負極活物質の充填率が小さくなって、負極活物質中の電気導度が低下するし、単位体積当たりの電池容量が低下するため好ましくない。

【0010】前記非水電解液二次電池に用いる電極板の製造方法において、正極活物質を溶媒に懸濁させてペースト状にして塗布、乾燥後の空隙率が60~70vol%となるように正極集電体シートに塗布、乾燥した後、圧延して正極活物質層の空隙率を20~29vol%とし、負極活物質を溶媒に懸濁させてペースト状にして塗布、乾燥後の空隙率が50~65vol%となるように負極集電体シートに塗布、乾燥した後、圧延して負極活物質層の空隙率を30~45vol%とすると、前記非水電解液二次電池に用いる電極板を、塗布、乾燥および圧延を一貫した自動化に都合のよい長尺シートで無理なく製造することができるし、図3、図5に示すように、正極活物質の塗布、乾燥後の空隙率が60~70vol%の範囲で、かつ負極活物質の塗布、乾燥後の空隙率が50~65vol%の範囲において、充放電サイクル特性のよい非水電解液二次電池を得ることができる。

【0011】正極活物質の塗布、乾燥後の空隙率が60vol%に満たないと、その後の圧延率が小さくなって、正極活物質と正極板との電氣的接触度合いが少なくなり、正極活物質層中の電導度が低下する結果、放電時の内部抵抗が増加するため好ましくなく、正極活物質の塗布、乾燥後の空隙率が70vol%を越えると、正極活物質層中に大きな空洞が不均一に生じ、その後の圧延によっても正極活物質の分布ムラが残るため好ましくない。また、負極活物質の塗布、乾燥後の空隙率が50vol%に満たないと、その後の圧延率が小さくなって、負極活物質と負極板との電氣的接触度合いが少なくなり、負極活物質層中の電導度が低下するため好ましくなく、負極活物質の塗布、乾燥後の空隙率が65vol%を越えると、その後の圧延率が大きくなって、負極活物質の主成分の黒鉛のベサル面が負極板面に平行に配向して、負極活物質層中のLiイオンの移動度が低下する結果、充電時に負極の局所に金属Liが析出するため好ましくない。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態を図面に基づいて以下に説明する。

【0013】本発明の非水電解液二次電池の一実施形態は、図1に示すような円筒型リチウム二次電池で、極板群と、電解液と、これらを収容する電池ケースとからな

る。

【0014】極板群は、シート状の正極板1と、シート状の負極板3と、正極板1と負極板3間を絶縁するシート状のセパレータ5と、正極リード2と、負極リード4と、上部絶縁板6と、下部絶縁板7とからなる。正極板1は、アルミニウム箔の両面に正極活物質層をその空隙率が20~29vol%となるように塗着形成したものである。負極板3は、銅箔の両面に負極活物質層をその空隙率が30~45vol%となるように塗着形成したものである。これら正極板1と負極板3とが、多孔質ポリプロピレンフィルム製のセパレータ5を介して重ねられ、渦巻き状に巻回されて、円筒型の電池ケース内にきっちりと収容されている。

【0015】電解液は、炭酸エチレンと炭酸プロピレンの等容積混合溶媒に過塩素酸リチウムを1mol/literの濃度に溶解した非水電解液からなる。この非水電解液は、電池ケース内に収容され、正極活物質層および負極活物質層中の連続した空隙中にも充填されて、電池反応において、多孔質なセパレータ5の微小孔を通しての正極板1と負極板3間のLiイオンの移動を担う。

【0016】電池ケースは、耐有機電解液性のステンレス鋼板を深絞り成形して得たケース本体8と、安全弁11を設けた封口板10と、正極外部端子となる封口板10と負極外部端子となるケース本体8との間を絶縁ガスシールする絶縁ガasket 9とからなる。

【0017】前記本発明の非水電解液二次電池に用いる電極板の製造方法の一実施形態を以下に説明する。

【0018】正極板1は、表1に示すように、種々製造条件を制御して、活物質層の空隙率および活物質の塗布、乾燥後の空隙率を変化させた正極板試料A~Lの11種類のものを得た。具体的には、先ずLi₂CO₃とCoCO₃とを混合した後に900℃で10hr焼成して得たLiCoO₂の粉末90wt%と、アセチレンブラック3wt%と、フッ素樹脂系結着剤7wt%とを混合して混合物を得て、次いでこの混合物をカルボキシルメチルセルロース1wt%水溶液に懸濁させて種々の濃度(含水率)の正極活物質ペーストを得た。そして、この正極活物質ペーストを厚さ0.02mmのアルミ箔の両面に種々の厚みに塗布、乾燥して、用いた正極活物質ペーストの濃度に応じた種々の空隙率の正極塗着層を得た。最後に、それらを厚さ0.18mmとなるように圧延し、裁断して幅40mm、長さ350mmの正極板試料A~Lを得た。なお、表1には空隙率に対応したみかけ密度と塗布厚みとを併記しているが、実際の製造工程においては、このみかけ密度や塗布厚みの方が条件管理に便利である。

【0019】負極板3は、表2に示すように、種々製造条件を制御して、活物質層の空隙率および活物質の塗布、乾燥後の空隙率を変化させた負極板試料M~Yの12種類のものを得た。具体的には、先ず石炭を高温乾留

してなるコークスをジェットミルで平均粒径が $6.0\mu\text{m}$ となるように粉碎した後、 2800°C で焼成して黒鉛化した。得られた黒鉛粉末の比表面積は $5.0\text{m}^2/\text{g}$ であった。この黒鉛粉末 $90\text{wt}\%$ と、フッ素樹脂系結着剤 $10\text{wt}\%$ とを混合して混合物を得て、次いでこの混合物をカルボキシメチルセルロース $1\text{wt}\%$ 水溶液に懸濁させて種々の濃度(含水率)の負極活物質ペーストを得た。そして、この負極活物質ペーストを厚さ 0.02mm の銅箔の両面に種々の厚みに塗布し、乾燥し

て、用いた負極活物質ペーストの濃度に応じた種々の空隙率の負極塗着層を得た。最後に、それらを厚さ 0.19mm となるように圧延し、裁断して幅 40mm 、長さ 420mm の負極板試料M~Yを得た。この表2にも、空隙率に対応したみかけ密度と塗布厚みとを併記して、実際の条件管理の便宜を図った。

【0020】

【表1】

正極板試料	単位	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L
ペースト含水率	wt%	63	57	50	44	38	50					
活物質塗布厚み	(mm)	0.55	0.47	0.41	0.36	0.32	0.38	0.39	0.41	0.43	0.44	0.45
活物質の塗布乾燥後の空隙率	vol%	75	70	65	60	55	65					
(みかけ密度)	(g/cm ³)	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	1.6					
活物質層の厚み	(mm)	0.16										
活物質層の空隙率	vol%	26					35	32	29	23	20	17
(みかけ密度)	(g/cm ³)	3.5					3.2	3.3	3.4	3.6	3.7	3.8
圧延率	%	70	64	59	53	47	56	57	58	61	62	63

【0021】

【表2】

負極板試料	単位	M	N	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y
ペースト含水率	w t %	7 0	6 6	6 0	5 5	5 0	4 3	3 5	5 0				
活物質塗布厚み	(mm)	0.39	0.33	0.29	0.25	0.23	0.21	0.19	0.21	0.23	0.27	0.29	0.31
活物質の塗布乾燥後の空隙率	v o l %	7 5	7 0	6 5	6 0	5 5	5 0	4 5	5 5				
(みかけ密度)	(g/cm ³)	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.0				
活物質層の厚み	(mm)	0.17											
活物質層の空隙率	v o l %	4 5							5 0	4 0	3 5	3 0	2 5
(みかけ密度)	(g/cm ³)	1.2							1.1	1.3	1.4	1.5	1.6
圧延率	%	5 4	4 5	3 6	2 7	1 8	9	0	1 0	2 1	3 1	3 7	4 1

【0022】前記の正極板試料A~Lと負極板試料M~Yとを種々組合せて、厚さ 0.025mm 、幅 46mm 、長さ 900mm の多孔質ポリプロピレンフィルム製セパレータを介して渦巻き状に巻回し、直径 17mm 、高さ 50mm の電池ケース内に組み込み、前記の非水電解液を充填した。こうして種々の製造条件による正極板1と負極板3とを組合せて用いたリチウム二次電池を得

た。得られたリチウム二次電池の充放電サイクル特性の評価結果を図2~図6に示す。

【0023】充放電サイクル特性の一つの評価方法は、 20°C の環境温度下で初期充電電流を 500mA とし、充電上限電圧を 4.2V に制限しながら2時間充電した後、30分間放置してから、 720mA の一定電流で終止電圧が 3V になるまで放電させ、この充放電サイクル

を 500 回繰り返した後の放電容量を測定し、図 2～図 5 に示すように、横軸に各製造条件の変数を採りプロットした。

【0024】図 2 は、正極活物質層の空隙率と充放電サイクル特性との関係を示す図で、圧延前の正極活物質の塗布、乾燥後の空隙率は全て 65 vol % とし、組み合わせられる負極板は全て負極板試料 R とした。図 2 に示すように、正極活物質層の空隙率が 20～29 vol % の範囲（正極板試料 H、C、J、K）において良好な充放電サイクル特性が得られた。

【0025】図 3 は、正極活物質の塗布、乾燥後の空隙率と充放電サイクル特性との関係を示す図で、圧延後の正極活物質層の空隙率は全て 26 vol % とし、組み合わせられる負極板は全て負極板試料 R とした。図 3 に示すように、正極活物質の塗布、乾燥後の空隙率が 60～75 vol % の範囲（正極板試料 B、C、D）において良好な充放電サイクル特性が得られた。

【0026】図 4 は、負極活物質層の空隙率と充放電サイクル特性との関係を示す図で、圧延前の負極活物質の塗布、乾燥後の空隙率は全て 55 vol % とし、組み合わせられる正極板は全て正極板試料 C とした。図 4 に示すように、負極活物質層の空隙率が 30～45 vol % の範囲（負極板試料 R、V、W、X）において良好な充放電サイクル特性が得られた。

【0027】図 5 は、負極活物質の塗布、乾燥後の空隙率と充放電サイクル特性との関係を示す図で、圧延後の負極活物質層の空隙率は全て 45 vol % とし、組み合わせられる正極板は全て正極板試料 C とした。図 5 に示すように、負極活物質の塗布、乾燥後の空隙率が 50～65 vol % の範囲（負極板試料 P、Q、R、S）において良好な充放電サイクル特性が得られた。充放電サイクル特性のもう一つの評価方法は、代表的な 4 種類の組合せによるリチウム二次電池それぞれについて、上記と同じ充放電サイクル条件を繰り返し、サイクル毎に放電容量を測定し、図 6 に示すように、横軸にサイクル数を採りプロットした。具体的には、4 種類の正極板試料－負極板試料の組合せ、すなわち、J－V、J－Y、F－V、F－Y について評価した。図 6 に示すように、空隙率の大きな負極板試料 V（空隙率 40 vol %）と空隙率の小さな正極板試料 J（空隙率 23 vol %）を用いたものは、初期の放電容量が大きくかつサイクル数の増加に対する放電容量の低下が小さい、すなわち充放電サイクル特性がよいことが判る。空隙率の小さな負極板試料 Y（空隙率 25 vol %）を用いたものは、サイクル数の増加に対する放電容量の低下が大きく好ましくないし、空隙率の大きな正極板試料 F（空隙率 35 vol %）を用いたものは、初期の放電容量が小さく好ましくない。

【0028】これらのことと前記の図 2、図 4 の結果と

から、負極板の活物質層の空隙率が大きく、正極板の活物質層の空隙率が小さいのが、充放電サイクル特性がよいことが判る。もちろん、負極板の活物質層の空隙率が極端に大きくなれば、負極活物質の充填率が小さくなるため、負極活物質中の電気電導度が低下するし、電池の単位体積当たりの電池容量が低下するので好ましくない。また、正極板の活物質層の空隙率が極端に小さくなれば、正極活物質層中の Li イオンの移動度が低下するので好ましくない。

10 【0029】また、前記の図 3、図 5 の結果から、正極板および負極板それぞれに、適切な圧延率の圧延を施すことで良好な充放電サイクル特性が得られることが判る。特に、それ自身電気電導度のよくない LiCoO₂ の粉末を主成分とする正極活物質は、導電材を添加しとある程度大きな圧延を施されることによって、はじめて十分な電気電導度が付与されて良好な充放電サイクル特性が得られる。

【0030】

20 【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池によれば、負極活物質層の空隙率が正極活物質のそれより大きくなるように構成しているため、負極活物質層中の電解液の体積率が正極活物質中のそれより大きくなり、負極活物質層中の Li イオンの移動度が正極活物質層中のそれより大きくなる。従って、充電時の負極活物質層中において、正極側から電解液中に供給されてくる Li イオンが無理なくスムーズに負極活物質にインターカレートされるので、負極の局所に金属 Li が析出するのを抑えることができる。そして、正極活物質層の空隙率が 20～29 vol % の範囲で、かつ負極活物質層の空隙率が 30～45 vol % の範囲において、正極および負極の間で各活物質量のバランスと各活物質層中の Li イオンの移動度の大小関係とが適正に保たれて、充放電サイクル特性のよい非水電解液二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の非水電解液二次電池の一実施形態を示す断面図。

【図 2】正極活物質層の空隙率と充放電サイクル特性との関係を示す図。

【図 3】正極活物質の塗布、乾燥後の空隙率と充放電サイクル特性との関係を示す図。

【図 4】負極活物質層の空隙率と充放電サイクル特性との関係を示す図。

【図 5】負極活物質の塗布、乾燥後の空隙率と充放電サイクル特性との関係を示す図。

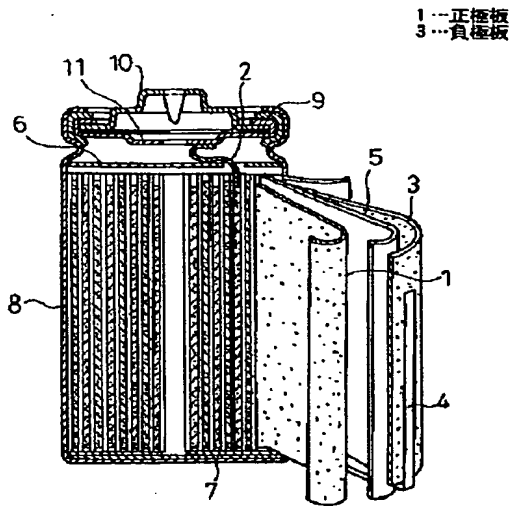
【図 6】代表的な 4 種の非水電解液二次電池の実施例の充放電サイクル特性を示す図。

【符号の説明】

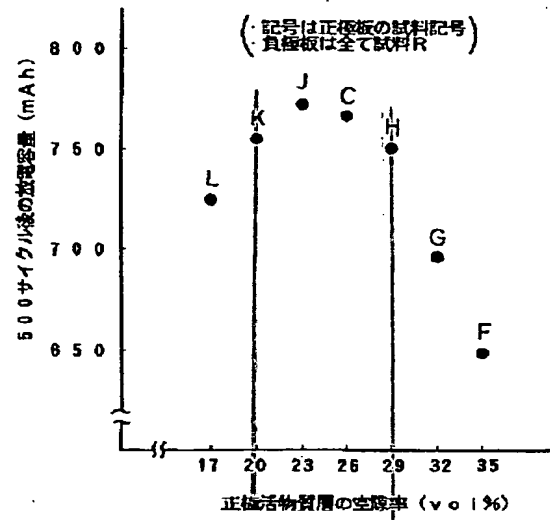
1 正極板

3 負極板

【図 1】



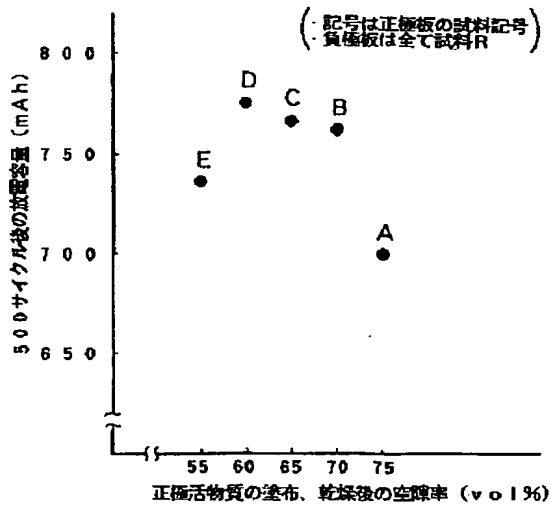
【図 2】



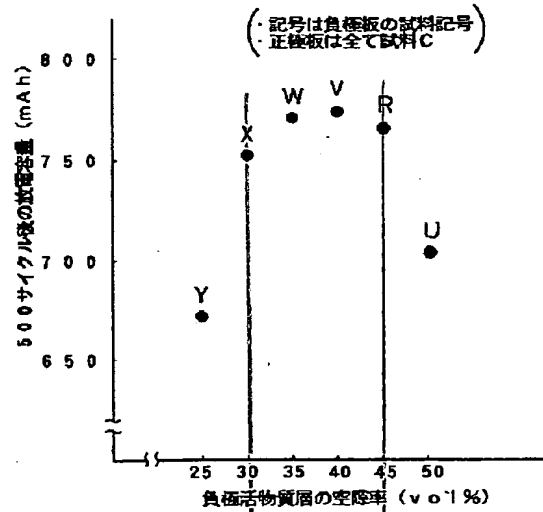
positive - 20-29
preferred

porosity of positive
electrode prior
to pressing?

【図 3】



【図 4】



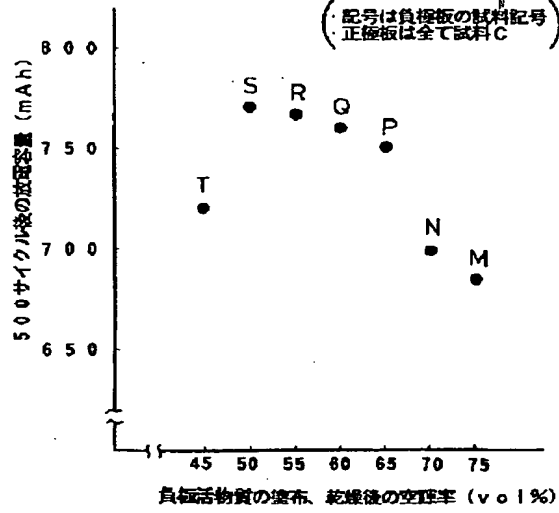
data point
at 50%

negative
electrode
30-45 preferred

【図5】

mostly of negative character prior to plating?

(記号は負極板の材料記号
正極板は全て試料C)



【図6】

